

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-107740

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月12日

B 01 J 13/00  
// A 23 L 1/00  
A 61 K 7/00  
9/10

3 0 7

8317-4G  
7235-4B  
7306-4C  
T-6742-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水中油型エマルジョンの製造方法

⑯ 特 願 昭61-252455

⑰ 出 願 昭61(1986)10月23日

⑱ 発 明 者 鷺 谷 広 道 神奈川県横浜市神奈川区高島台27番地1 ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

⑲ 発 明 者 平 井 義 和 静岡県静岡市弥生町648番地 ポーラ化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 ポーラ化成工業株式会 静岡県静岡市弥生町648番地  
社

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

水中油型エマルジョンの製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

- 1) 第1工程として界面活性剤と油相とを混合し、次いでこれに水溶性多価アルコールと水との混合溶液を添加してゲル状もしくは透明液状組成物を形成し、第2工程として該ゲル状もしくは透明液状組成物と水相とを混合することを特徴とする水中油型エマルジョンの製造方法。
- 2) 界面活性剤の混合量が油相量に対して7重量%以上である特許請求の範囲第1)項記載の水中油型エマルジョンの製造方法。
- 3) 水溶性多価アルコールと水との混合重量比が8:2から2:8の範囲である特許請求の範囲第1)項記載の水中油型エマルジョンの製造方法。
- 4) 水溶性多価アルコールと水との混合溶液の添加量が界面活性剤を含む全油相量に対して

0.1~2倍量の範囲である特許請求の範囲第

1)項記載の水中油型エマルジョンの製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な水中油型エマルジョンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は従来乳化力が弱く均一且つ安定なエマルジョンを調製することが困難であった界面活性剤を用いた場合でも、均一且つ安定なエマルジョン状態を維持し得る全く新しい水中油型エマルジョンの製造方法に係るものである。

従来、安定な水中油型(以下O/W型)エマルジョンを製造する方法としては、石ケン系を乳化剤とする場合は同時乳化法が、また非イオン界面活性剤を用いる場合には反転乳化法や自己乳化法が用いられてきた。このうち非イオン界面活性剤は皮膚刺激が低いため、化粧品用乳化剤として広く利用されている。

この非イオン界面活性剤を用いる乳化法のうち、反転乳化法は乳化剤を先ず油相に溶解し、次いでこれに水を少量づつ加えることにより、油連続相

から反転時の液晶相を形成させた後、さらに水を加えてO/W型エマルジョンとする方法で最も一般的なものである。

一方、自己乳化法は界面活性剤の親水性・親油性バランス(HLB)を、油水界面張力が充分に小さくなる様に調整した乳化剤を油相中に含有させ、これに水を加えることによって自然乳化を起こさせる様にした方法である。

然しながら、最近では人体に対する安全性をより向上させるため、より高分子化された乳化剤が用いられる様になってきており、その結果として分子量の増大に伴ない乳化力が低下し、これまでの方法では均一なO/W型エマルジョンが製造できない場合も生じる様になってきた。このような傾向(乳化力の減衰)を示す非イオン界面活性剤としては、例えば硬化ヒマシ油ポリエチレンオキシド付加物、シ<sub>2</sub>糖脂肪酸エステル、ポリ(オキシプロピレン)ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテルなどが挙げられる。

また、これまでの方法では、分子量の論議を別

的に乳化に使用されるものは全て用いることができる。また、HLB的には必ずしも制約を受けないが、より親水的なものが好ましい。具体的には、例えばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキシド付加物、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシプロピレン)アルキルエーテル、ポリプロピレングリコールポリエチレンオキシド付加物、硬化ヒマシ油ポリエチレンオキシド付加物、シ<sub>2</sub>糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンコレステロールエーテルなどの非イオン性界面活性剤を中心として、その他アシル化ペプチドなどが挙げられるが、中でも前述の如く通常の乳化法では凝りを形成したり、油分散のできない水一活性剤ゲルを形成したりして良好なエマルジ

ンにしても乳化剤と油の種類との組合せ例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステルとトリグリセライド油の場合に見られる如く、均一なO/W型エマルジョンが得られないこともあった。

そこで、本発明者は、前記の如き乳化力が弱く均一なエマルジョンの調製が困難な乳化剤を用いた場合でも、均一且つ安定なエマルジョンを得る方法を見い出さんと種々実験研究を繰返した結果、本発明の完成に至ったものである。

すなわち、本発明は、まず第1工程として界面活性剤と油相とを、場合により加熱しながら分散乃至は溶解混合し、次いでこれに分子中に水酸基を2個以上有する水溶性多価アルコールと水との混合溶液を少量ずつ添加してゲル状もしくは透明液状組成物を形成し、第2工程として第1工程で得られたゲル状もしくは透明液状組成物と水相とを混合して希釈することを特徴とする水中油型エマルジョンの製造方法に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に適用される界面活性剤としては、一般

に調製し難い硬化ヒマシ油ポリエチレンオキシド付加物、ポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシプロピレン)アルキルエーテル、シ<sub>2</sub>糖脂肪酸エステルなどが好適である。

次に、油相も特に限定されず、オリーブ油、大豆油、牛脂等の動植物油脂、ミツロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素類、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸類、セタノール、コレステロール等の高級アルコール類、イソプロピルミリステート、2-エチルヘキサン酸セチル、ミリチン酸オクチルドデシル等のエステル類、その他シリコン油など幅広いものが適用可能である。

ここで、界面活性剤と油相との混合に際し、界面活性剤は油相量に対して7重量%以上好ましくは10重量%以上が添加される。7重量%より少なくなるとエマルジョンの安定性が低下して好ましくないが、上限については特に制約はない。

また、混合温度については、均一分散乃至は溶

解が為されるならば常温でも構わないが、固体脂を用いた場合、または均一分散乃至は溶解を促進するため、場合により加熱(約85℃位まで)下で混合すると効果的である。

次に、水溶性多価アルコールとしては、その分子中に2個以上の水酸基を有するもので、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール(200,400,600,1000,1500)、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、シロ糖、グルコース、麦芽糖などが用いられる。そして、水溶性多価アルコールと水とは重量比で8:2~2:8、好ましくは7:3~3:7の範囲で混合されたものが第1工程で使用される。多価アルコールの比率が前記範囲よりも大きくなると、油相は白濁<sup>分散</sup>状態が続いてゲル状もしくは透明液状組成物を形成せず、これを水相と混合しても均一なO/W型エマルジョンとはなり得ない。逆に水の比率が前記範囲よりも大きくなると、例えば

液状組成物を水相へ分散させても良く、何れの方法でも可能である。

また、ゲル状もしくは透明液状組成物と水相との混合比率は、0.01~99.9:99.9~0.01の範囲で任意に変動させ得るが、エマルジョンの安定性を考慮した場合にはゲル状もしくは透明液状組成物に対して30重量%以上の水相を混合することが有利である。

ここで、本発明の方法の特徴について述べると、これまで油への分散性が悪く、または乳化力が弱く乳化剤としての利用が困難であったポリ(オキシエチレン)ポリ(オキシプロピレン)アルキルエーテル、硬化ヒマシ油ポリエチレンオキシド付加物ならびにシロ糖脂肪酸エステルなどを用いた場合にも、有効な乳化力を発揮させ得る様にしたことである。すなわち、第1工程における多価アルコール水溶液の添加により、界面活性剤の油への分散乃至は溶解性が向上し、透明な油溶液となり、さらに添加が進むと液晶組成物を形成する様になる。更に添加が進むと、多価アルコール水溶

分子量が2000以上の非イオン界面活性剤を主成分とする乳化剤を用いた時にゲル状もしくは透明液状組成物を形成せず、これを水相と混合しても均一なO/W型エマルジョンとならない。

また、第1工程で油相に徐々に添加される上記水溶性多価アルコールと水との混合溶液の添加量は、界面活性剤を含む全油相量に対して0.1重量倍以上、好ましくは0.2重量倍以上で且つ上限は2重量倍以下でなければならない。0.1重量倍より少ない添加量では、油連続相がゲル状もしくは透明液状均一相にならないため、これを水相と混合しても均一な安定エマルジョンが得られない。反対に、2重量倍を超える添加量では、そのまま乃至は水相との混合後に一応O/W型エマルジョンとはなるが、合一安定性が悪く、良好なエマルジョンを得ることはできない。

斯る如くして得られたゲル状もしくは透明液状組成物は、第2工程で水相と混合される。混合に際しては、ゲル状もしくは透明液状組成物を水相で希釈しても良いし、またはゲル状もしくは透明

液中に油が可溶化された透明溶液となる。これは多価アルコール成分が分子会合力を弱め、分散性を向上させる働きがあるためと考察される。しかし、多価アルコールのみを添加した場合には、界面活性剤は分子会合体を形成できず、第1工程終了時にゲル状もしくは透明液状組成物を形成できない。従って、安定なエマルジョンも得られなくなってしまふ。

無論、本発明の方法は、従来法でも通常の乳化力を有しているポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、またはポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの乳化剤を用いる場合でも適用される。斯る場合には、従来法を用いる場合よりも乳化剤の使用量を減少させ得る有利さがある。

尚、最近ではエマルジョン調製時に多価アルコールを利用する技術が幾つか開示されているが、何れも乳化剤と多価アルコールもしくは多価アルコール水溶液とを先ず混合溶解したものに油相を添加して攪く方法であり、その作用機序からして

本発明の方法とは全く異なるものである。

この様に、本発明の方法は従来法にない高い有用性をもつものであり、この方法を用いることによってより安全で安定性の高い医薬品、化粧品、食品などを提供することができる。

次に、本発明の方法の重要な要素である第1工程で添加される多価アルコール水溶液において、多価アルコールと水との混合比が如何にエマルジョン調製に影響を及ぼすかを示すため行なった実験例を以下に示す。方法としては、下記の乳化系組成中における水溶性多価アルコール（プロピレングリコール）と水の比率を順次変えてゆき、本発明の方法に従って調製されたエマルジョンの状態を評価して、その結果を表-1に示した。

<乳化系組成> (重量部)	
POE(34)POP(23)ステアリルエーテル	5
流動パラフィン	20
プロピレングリコール(PG)	X
精製水	10-X
精製水(希釈用)	65

を測定した。測定方法としては、遠心式自動粒度分布測定装置CAPA500(堀場製作所製)を用い、その結果を第1図(実施例1)及び第2図(比較例2)に示した。尚、比較例1の乳化物については全くO/W型エマルジョン状態とはなっていないかった。

第1図及び第2図の結果に示された如く、本発明の方法(実施例1)によるO/W型エマルジョンは平均粒度が1.1 $\mu$ mと小さく、しかも分布が狭く均一性が高いのに対し、従来法(比較例2)によるO/W型エマルジョンは平均粒度が2.4 $\mu$ mと大きく、しかも分布が広いという状態が明らかとなり、本発明の方法の優越性が証明された。

以下に、本発明の方法の実施例及び比較例を示す。

#### 実施例1

POE(60)硬化ヒマシ油2g、ソルビタンモノステアレート2g、流動パラフィン20gを200mlビーカーに採り、80℃の水浴上で混合溶解した。この溶液に攪拌しながらプロピレン

#### <評価基準>

- ： 均一なO/W型エマルジョン
- △： 不均一なO/W型エマルジョン
- ×： 乳化されない

表-1

PG(X)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
水(10-X)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
乳化状態	×	×	△	○	○	○	○	○	△	×	×

表-1の結果にも示されたように、水溶性多価アルコールの混合比率が20重量%以下でも、また80重量%以上でも均一なO/W型エマルジョンが得られないことが明らかとなった。

更に、本発明の方法が如何に均一なO/W型エマルジョンを与え得るかを示すため、後記実施例1に示した本発明の方法によるO/W型エマルジョンと比較品として後記比較例1及び2に示した従来法(反転乳化法)による乳化物及びこれを更にホモミキサー処理して得られたO/W型エマルジョンとを用いて、エマルジョンの粒度分布状態

グリコール4g、水4gの混合溶液を80℃に加熱した後、徐々に添加してゲル状組成物を得た。次にこれに水68gを加えて希釈し、その後冷却してO/W型エマルジョン100gを得た。

#### 比較例1

POE(60)硬化ヒマシ油2g、ソルビタンモノステアレート2g、流動パラフィン20gを200mlビーカーに採り、80℃の水浴上で混合溶解した。別に、プロピレングリコール4gと水72gの混合溶液を80℃に加熱した後、油相中に水相を徐々に加えてゆき、反転乳化を行なった。これを、更に攪拌しながら冷却し、乳化物100gを得た。

#### 比較例2

比較例1で得られた乳化物を、ホモミキサーで8000rpm、4分間処理した後、冷却してO/W型エマルジョン100gを得た。

#### 実施例2

POE(30)POP(25)オレイルエーテル5g、セタノール3g、ステアリン酸3g、オ

リーブ油10g、流動パラフィン20gを70℃で混合した。これにグリセリン4g、水6gの混合溶液を70℃に加熱した後、徐々に攪拌しながら加えてゲル状組成物を形成させた。次に水49gを70℃に加熱し、これをゲル状組成物に徐々に加え、充分攪拌を行なった後、冷却してO/W型エマルジョン100gを得た。

#### 実施例3

シロ糖モノステアレート4g、セタノール1g、大豆油30gを70℃で混合した。これにプロピレングリコール3g、水7gの混合溶液を70℃とし、徐々に添加攪拌してゲル状組成物とした。次に水55gを70℃に加熱して、ゲル状組成物に均しく加えて充分攪拌を行なった後、冷却してO/W型エマルジョン100gを得た。

#### 実施例4

POE(20)ソルビタンモノステアレート3g、POE(50)硬化ヒマシ油1g、セタノール4g、ステアリン酸2g、グリセリルトリー二エチルヘキシルエーテル25gを80℃で混合

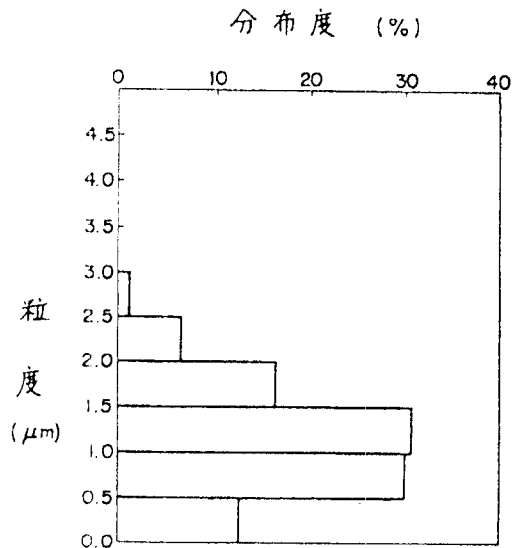
溶解した。これに、ポリエチレングリコール(600)6g、水5gの混合溶液を80℃に加熱したものを、添加攪拌してゲル状組成物を得た。次に、これをアミノ酸、水溶性香料、保湿剤を含んだ水相54gで希釈し、更に25℃まで冷却してO/W型エマルジョン(クリーム)100gを得た。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたO/W型エマルジョンの粒度( $\mu\text{m}$ )と分布度(%)の結果を示したものである。第2図は比較例2で得られたO/W型エマルジョンの粒度( $\mu\text{m}$ )と分布度(%)の結果を示したものである。

特許出願人 ポーラ化成工業株式会社

第1図



第2図

